

PCT/JP 03/08019

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.07.03 #2

REC'D 12 SEP 2003

WIPG PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   6 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 1 8 5 1 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 1 8 5 1 7 2 ]

出   願   人            サカティンクス株式会社  
Applicant(s):

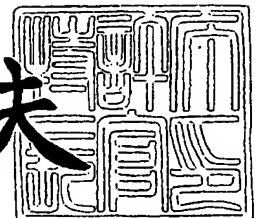
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   8 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 0 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 SX35A

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C251/00

【発明の名称】 顔料分散組成物及びそれを用いたカラーフィルター用レジスト組成物

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

【氏名】 加野 仁紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

【氏名】 伊藤 和典

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

【氏名】 淀 貴明

【特許出願人】

【識別番号】 000105947

【氏名又は名称】 サカタインクス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【弁理士】

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0014815

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 顔料分散組成物及びそれを用いたカラーフィルター用レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機顔料、顔料分散剤及び分散媒体から主として構成される顔料分散組成物であって、

該顔料分散剤は、ポリエステル側鎖をカルボジイミド基との反応により分子内に導入したポリエステル側鎖含有化合物であり、かつアミン価が 3 ～ 60 であることを特徴とする顔料分散組成物。

【請求項 2】 前記顔料分散剤は、主鎖にアミノ基を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の顔料分散組成物。

【請求項 3】 前記アミノ基は、3 級アミノ基であることを特徴とする請求項 2 記載の顔料分散組成物。

【請求項 4】 前記顔料分散剤は、カルボジイミド基と、カルボキシ基、水酸基、又はアミノ基のいずれかの官能基との反応を介して分子内にポリエステル側鎖を導入したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか記載の顔料分散組成物。

【請求項 5】 前記ポリエステル側鎖は、式量 200 ～ 10000 のポリエステル鎖であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれか記載の顔料分散組成物。

【請求項 6】 前記ポリエステル側鎖は、環状エステル化合物の開環重合によって得られるポリエステル鎖であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれか記載の顔料分散組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれか記載の顔料分散組成物を含有することを特徴とするカラーフィルター用レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は顔料分散組成物及びカラーフィルター用顔料分散レジスト組成物に関し

、より詳しくは、インキや塗料の分野で利用されたときに、高い顔料濃度でも良好な流動性と分散安定性を有する顔料分散組成物、さらに透過性、コントラスト等に優れたカラーフィルター用顔料分散レジスト組成物に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、カラー液晶表示装置等で使用されているカラーフィルターにおいては、高透過率化、高コントラスト化等高性能化の要望が高まっており、それを製造するために用いる顔料分散レジスト組成物では、使用する顔料粒子の微細化技術が必要となっている。しかしながら、顔料粒子径が微細になればなるほど、顔料粒子の比表面積が大きくなり、安定な分散体を得ることが困難となる。そこで、顔料粒子を安定に分散させるために、より多量の顔料分散剤を使用すると、今度は現像性に悪影響を及ぼしてしまうようになる。

#### 【0003】

また、R (赤)、G (緑)、B (青) の三原色のスペクトルを得るのに、各色顔料分散レジスト中に、2種以上の顔料が混合されて用いられることも多く、それぞれの顔料を分散するために複数の顔料分散剤を使用していると、顔料分散剤同士の相溶性等に問題がある場合、再凝集が生じやすく分散がさらに難しくなっている。

#### 【0004】

これらの問題を解決するために、種々の顔料分散剤を用いる方法が開発されてきた。例えば、特開平9-176511号公報には、有機顔料の酸性誘導体と、幹ポリマー部にカチオン性官能基を有し、枝ポリマー部が有機溶剤可溶性のポリマーであるカチオン櫛形グラフトポリマーを顔料の微細分散化成分として用いる方法が、特開平11-33383号公報には、アミノ基を有する化合物とカルボキシル基を有する化合物とを反応させて得られる、アミン価が10以下で櫛形構造をとる化合物を顔料分散剤として用いる方法が、特開2001-343517号公報では、幹重合体部分として顔料吸着基を含み反応性基を含まない顔料吸着ブロックと、枝重合体部分として反応性基を含み顔料吸着基を含まない反応性ブロックを有する樹脂を顔料分散成分として用いる方法が開示されている。

## 【0005】

しかしながら、これらの方法では、顔料分散性、分散安定性、高透過率化及び高コントラスト化等要求性能の全てにおいてバランスをとることが困難であり、依然満足しうるレベルの顔料分散組成物が得られないのが現状である。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、有機顔料を分散媒体中に分散したときに、高濃度であっても顔料分散性、分散安定性が良好な顔料分散組成物、さらにカラーフィルター用レジスト組成物にしたときに高透過率でコントラスト等に優れたカラーフィルター用レジスト組成物を提供することである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記のような課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ポリエステル分子鎖を側鎖として分子内に導入し、かつアミノ基を含有する顔料分散樹脂を利用することにより、上記課題を全て解決し得ることを見出し、本発明を完成させたものである。

## 【0008】

すなわち、本発明は、(1) 有機顔料、顔料分散剤及び分散媒体から主として構成される顔料分散組成物であって、上記顔料分散剤は、ポリエステル側鎖をカルボジイミド基との反応により分子内に導入したポリエステル側鎖含有化合物であり、かつアミン価が3～60である顔料分散組成物に関する

## 【0009】

また、本発明は、(2) 上記顔料分散剤は、主鎖にアミノ基を有するものである上記(1)記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(3) 上記アミノ基は、3級アミノ基である上記(2)記載の顔料分散組成物に関する。

## 【0010】

また、本発明は、(4) 上記顔料分散剤は、カルボジイミド基と、カルボキシル基、水酸基又はアミノ基のいずれかの官能基との反応を介して分子内にポリエス

テル側鎖を導入したものである上記(1)～(3)いずれか記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(5) 上記ポリエステル側鎖は、式量200～10000のポリエステル鎖である上記(1)～(4)いずれか記載の顔料分散組成物に関する。

#### 【0011】

また、本発明は、(6) 上記ポリエステル側鎖は、環状エステル化合物の開環重合によって得られるポリエステル鎖である上記(1)～(5)いずれか記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(7) 上記(1)～(6)いずれか記載の顔料分散組成物を含有するカラーフィルター用レジスト組成物に関する。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、ポリエステル側鎖を、カルボジイミド化合物のカルボジイミド基との反応により分子内に導入し、かつアミノ基を有する化合物を顔料分散剤として用いた顔料分散組成物及びカラーフィルター用レジスト組成物である。なお、ここで「ポリエステル側鎖」とは、反応に関与したカルボジイミド化合物を主鎖としたときに、枝分れの状態にあるポリエステル鎖をいうものである。

#### 【0013】

そして、顔料分散剤の主鎖に存在するアミノ基、好ましくは3級アミノ基によって、顔料表面との吸着力を持たせることができる。さらにこの顔料分散剤を分散媒体中に分散したときに、側鎖として存在するポリエステル鎖が、分散媒体中でドメインを形成して立体障害等の作用をすることから、種々の有機顔料を分散媒体中に安定的に分散させることができるものと考えられる。

#### 【0014】

以下、本発明の顔料分散組成物及びそれを含有してなるカラーフィルター用レジスト組成物についてさらに詳細に説明する。

本発明の顔料分散組成物中で使用している顔料分散剤は、分子内にポリエステル側鎖を有するポリエステル側鎖含有化合物であるが、特に好ましくは、カルボジ

イミド基とそれに反応可能な官能基との反応を利用して、ポリエステル側鎖を分子内に導入した（なお、本発明において、このようなカルボジイミド基と官能基との反応をグラフト化反応、その方法で導入されたポリエステル鎖をグラフト化ポリエステル鎖と呼ぶこともある）化合物が利用できる。本発明において、顔料分散剤を構成するポリエステル側鎖含有化合物は、1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0015】

そして、このようなグラフト化ポリエステル鎖を有する顔料分散剤としては、分子内にカルボジイミド基を1つ以上有する化合物をもとに、そのカルボジイミド基すべてに、グラフト化反応によりポリエステル側鎖を付加する（つまり、残余のカルボジイミド基は存在しないものとする）方法で得られる化合物を挙げることができる。

#### 【0016】

ここで、上記カルボジイミド基を1つ以上有する化合物としては、例えば、有機溶媒中で、カルボジイミド化触媒の存在下、ジイソシアネート化合物を脱炭酸反応によりカルボジイミド化して得られるカルボジイミド化合物が利用でき、具体的に脱炭酸反応させるジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

#### 【0017】

なお、得られる化合物の分子内にカルボジイミド基を1つ以上有するのに十分な条件下においては、モノイソシアネート化合物を併用してもよく、その場合に利用可能なモノイソシアネート化合物としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート等を挙げることができる。

#### 【0018】



また、利用可能な有機溶媒としては、沸点が高く、かつ、イソシアネート化合物や生成するカルボジイミド基を有する化合物と反応するような活性水素を持たないものであり、具体的には、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジブチレート、ヘキシレングリコールジアセテート、グリコールジアセテート、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ブチルグリコールアセテート、エチルジグリコールアセテート、ブチルジグリコールアセテート等のグリコールエーテルエステル類；エチルブチルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸アミル、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル等の脂肪族エステル等を挙げることができる。

#### 【0019】

また、利用可能なカルボジイミド化触媒としては、ホスホレン類やホスホレンオキサイド類等が挙げられ、具体的には、1-エチル-3-メチル-3-ホスホレンオキサイド、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレンオキサイド、1-フェニル-3-メチル-2-ホスホレンオキサイド等が例示できる。

#### 【0020】

これらの材料を用いて、イソシアネート基の脱炭酸反応を行う方法としては、既知の方法が利用でき、例えば、窒素雰囲気下で、100～200℃の反応温度で行うことができる。

このような方法を用いて、例えば、K (≧2) モルのジイソシアネート化合物を脱炭酸して得られる化合物は以下の一般式 (1) で表すことができる。

#### 【0021】

#### 【化1】



#### 【0022】

なお、Aは、ポリカルボジイミド化合物の合成に用いたジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基である。

#### 【0023】

本発明では、上記のような方法を用いて得た分子内に1つ以上のカルボジイミド

基を有する化合物に、さらにグラフト化反応によりポリエステル側鎖を導入することにより、分子内にカルボジイミド基を含有せず、かつグラフト化ポリエステル鎖を少なくとも1つ含有するカルボジイミド化合物を得ることができる。

#### 【0024】

そして、グラフト化反応によりポリエステル側鎖を分子内に導入する代表的な方法としては、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有するポリエステル化合物を用いて、それぞれ、カルボジイミド基と当該官能基を反応させる方法が利用できる。

#### 【0025】

ここで、カルボジイミド基と反応可能な官能基としては、例えば、カルボキシ基、水酸基、アミノ基等を挙げることができ、このような官能基を有するポリエステル化合物としては、オキシカルボン酸、モノアルコール、低分子ジオール化合物等を開始剤とした環状エステル化合物の開環重合化合物、オキシカルボン酸の自己重縮合化合物、低分子ジオール化合物と低分子ジカルボン酸化合物とを重縮合させて得られる化合物を挙げることができ、その中でも、ポリエステル側鎖が環状エステル化合物の開環重合によって得られるポリエステル鎖であることが好ましい。

#### 【0026】

より具体的に、環状エステル化合物の開環重合化合物としては、例えば、乳酸、カプロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のモノ又はポリオキシカルボン酸を開始剤として用い、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルカプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチルー $\delta$ -バレロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合して得られるカルボキシ基と水酸基を含有するポリエステル化合物、メタノール、エタノール等の低分子モノオール化合物を開始剤として用い、上記環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルモノオール化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール等の低分子ジオール化合物を開始剤として用い、上記環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルジオール化合物を挙げることができる。

## 【0027】

また、オキシカルボン酸の自己重縮合化合物としては、乳酸、カプロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のモノオキシカルボン酸を重縮合して得られる、カルボキシル基と水酸基を含有するポリエステル化合物を挙げることができる。

さらに、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の直鎖状グリコール類、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール等の分岐グリコール類等の低分子ジオール化合物成分と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸等の飽和及び不飽和脂肪族ジカルボン酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸等の低分子ジカルボン酸化合物成分とを、低分子ジオール化合物の過剰存在下で反応させて、ポリエステルジオール化合物を得ることができる。

## 【0028】

これらのポリエステル化合物の中でも、カルボジイミド基との反応性の面からはカルボキシル基の方が有利である。特にジオール化合物はグラフト化反応の間に架橋してゲル化を起こす可能性があり、また、もととなるポリカルボジイミド化合物がさらにイソシアネート基を有する場合（例えば、上記一般式（1）で表されるポリカルボジイミド化合物）、カルボジイミド基より先にイソシアネート基との反応が起こり、反応の制御が困難となる。

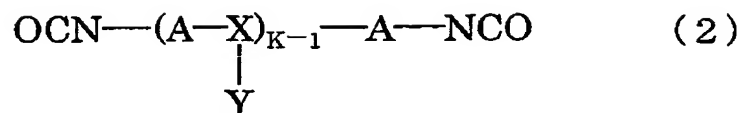
そこで、官能基が水酸基のみのポリエステル化合物については、さらに、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸等の酸無水物を反応させて、カルボキシル基を一つ含有するポリエステル化合物を得てから、グラフト化反応させることが望ましい。

## 【0029】

上記で例示したグラフト化ポリエステル鎖を分子内に少なくとも1つ有する化合物は、カルボジイミド基を分子内に含有している必要がなく、例えば、下記一般式（2）で表されるような化合物である。

## 【0030】

【化 2】



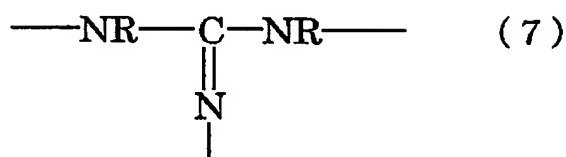
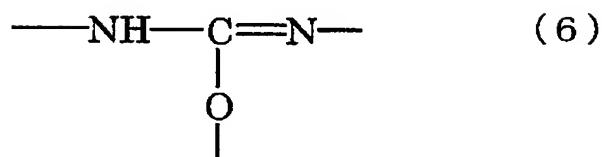
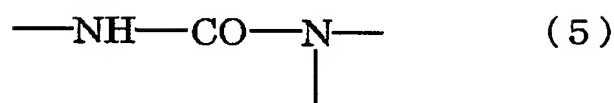
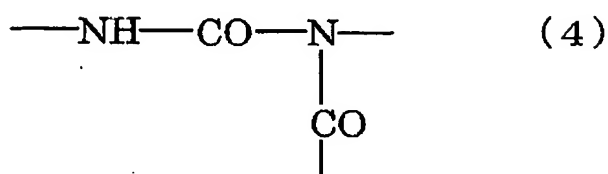
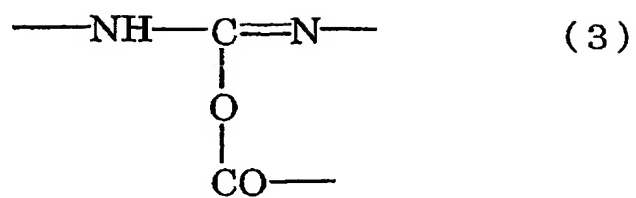
【0031】

ここで、Xはカルボジイミド基とそれに反応可能な官能基を反応させて得られる3価の連結基、Yはポリエステル鎖、A及びKは上記と同じ定義である。

なお、上記Xで表される3価の連結基として、例えば、カルボジイミド基とカルボキシル基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(3)、(4)、カルボジイミド基と水酸基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(5)、(6)、カルボジイミド基とアミノ基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(7)で表される。

【0032】

【化3】



【0033】

上記一般式中、Rは水素原子又は炭素数1以上の炭化水素基を表す。

【0034】

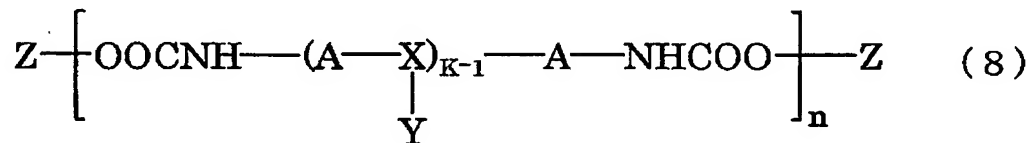
上記一般式(2)で表されるカルボジイミド化合物は、分子内にイソシアネート基を有するが、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物とを反応させることが可能である。

#### 【0035】

本発明で利用する顔料分散剤は、さらに分子内にアミノ基を含有するものであり、とりわけ、主鎖にアミノ基を有することが好ましく、また、上記アミノ基としては、3級アミノ基であることが好ましい。そこで、一般式(2)で表されるカルボジイミド化合物を出発物質とし、分子内のイソシアネート基を利用して主鎖にアミノ基を導入した、下記一般式(8)で表される化合物を好適に利用することができる。

#### 【0036】

#### 【化4】



#### 【0037】

ここで、Zはアミノ基を有する化合物の、イソシアネート化合物と反応可能な官能基を除く残基、A、X、Y及びKは上記と同じ定義、nは1以上の整数を表す。

#### 【0038】

このようなイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物としては、カルボジイミド基と反応性が低くて、先にイソシアネート基と選択的に反応する化合物が好ましく、例えば、アミノ基を有し、さらにイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物としては、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン化合物等の水酸基含有アミン化合物を挙げることができる。

#### 【0039】

なお、以上に挙げた反応、すなわち、上記の水酸基含有化合物を開始剤とした環状エステル化合物の開環反応、オキシカルボン酸の重縮合反応、低分子ジオール

化合物と低分子ジカルボン酸化合物との縮重合反応、水酸基含有エステル化合物と酸無水物の開環反応、カルボジイミド基と、カルボキシル基や水酸基等との反応、更にはイソシアネート基と水酸基等との反応は常法が利用できる。

#### 【0040】

さらに、本発明におけるアミノ基を有し、グラフトポリエステル側鎖を有する化合物、すなわち本発明におけるポリエステル側鎖含有化合物には、現像性を向上するために、無水コハク酸や無水トリメリット酸等の酸無水物と反応させて酸価を導入してもかまわない。

#### 【0041】

また、本発明におけるポリエステル側鎖含有化合物は、カルボジイミド基を含有せず、グラフト化ポリエステル鎖を少なくとも1つ含有する化合物であれば良く、各反応材料を反応させる順序が異なっても、最終的に得られる化合物が同一の分子構造を有すれば、得られる性能も異なるものではない。

#### 【0042】

従って、上記一般式(8)の化合物において、グラフト化ポリエステル鎖を導入するために、先にカルボキシル基含有ポリエステル化合物を合成後、カルボジイミド基に反応させてグラフト化ポリエステル鎖とする方法を説明したが、先にオキシカルボン酸をカルボジイミド基に反応させて、水酸基をカルボジイミド化合物の分子内に導入した後、環状ポリエステル化合物を開環重合させて、ポリエステル鎖をグラフト結合する方法であっても良い。

#### 【0043】

さらに、先にイソシアネート基と、それに反応可能な官能基とを反応させた後、グラフト化を行っても良く、そして、これらの反応の順序については、好ましくない副反応生成物の最も少なくなるような条件で合成することが望ましい。

#### 【0044】

また、本発明の顔料分散組成物で用いる顔料分散剤のアミン価の範囲としては、3～60であり、アミン価が3より小さいもしくはアミン価が60より大きい場合、顔料分散性や分散安定性が低下して好ましくなく、より好ましい範囲としては、5～30である。

## 【0045】

上記ポリエステル側鎖含有化合物において、側鎖として導入するポリエステル鎖としては、分散媒体中での有機顔料の分散安定性を向上させる作用を有するものであればよく、式量が200～10000のポリエステル鎖であることが好ましく、より好ましくは式量が300～5000であるポリエステル鎖である。

## 【0046】

さらに、顔料分散剤の数平均分子量としては、1000～100000のものが好ましく、更に好ましくは、1000～50000である。顔料分散剤の数平均分子量が高くなりすぎると、分散媒体中に有機顔料を分散させた際、及び、カラーフィルター用レジストインキ組成物とした際に、適切な粘度のものが得られにくくなり、また現像性が低下して好ましくない。一方、数平均分子量が低くなりすぎると、分散媒体中での有機顔料の分散安定性が低下して好ましくない。

## 【0047】

次に、本発明で利用可能な有機顔料としては、通常の印刷インキやカラーフィルター用レジスト組成物等に一般的に用いられるものが使用できる。

具体的には、赤色顔料としては、カラーインデックス名でC. I. ピグメントレッド9、122、123、155、166、168、177、180、202、207、209、217、220、224、242、254等；黄色顔料としては、カラーインデックス名でC. I. ピグメントイエロー17、20、24、83、93、109、110、117、125、128、129、138、139、147、150、154、180等；橙色顔料としてはカラーインデックス名でC. I. ピグメントオレンジ43、48、64、71等；緑色顔料としてはカラーインデックス名でC. I. ピグメントグリーン7、36、37及び全ブロム化したC. I. ピグメントグリーン36（C. I. ピグメントグリーン36のベンゼン環には塩素原子と臭素原子が結合しているが、これらのうちの塩素原子を全て臭素原子で置換した化学構造のものをいう）等；青色顔料としては、カラーインデックス名でC. I. ピグメントブルー15、15：3、15：4、15：6、22、60等；紫色顔料としてはカラーインデックス名でC. I. ピグメントバイオレット19、23、29、37、50等が挙げられる。



## 【0048】

次に、本発明の顔料分散剤を用いて、有機顔料を分散する方法について説明する。具体的には、各有機顔料、本発明における顔料分散剤及び分散媒体並びに必要なに応じて補色用有機顔料、その他の添加剤等の混合物を、ロールミル、ニーダー、高速攪拌装置、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、高压分散装置等を用いて混練し、分散処理する方法を挙げることができる。

## 【0049】

ここで、本発明で利用できる分散媒体を例示すると、有機系分散媒体として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エステル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、蟻酸n-アミル、ピルビン酸エチル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類を挙げることができる。なお、これらの分散媒体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

また、水性媒体としては、水のみであってもよく、水混和性の有機系分散媒体と

の併用であってもよい。

#### 【0050】

さらに、有機顔料の分散を行うために用いる本発明における顔料分散剤の使用比率は、好ましくは有機顔料100質量%に対して5～100質量%、より好ましくは5～50質量%であるが、分散性能、流動性等の要求性能等によって調整するのが好ましい。

#### 【0051】

本発明の顔料分散組成物は、有機顔料、顔料分散剤及び分散媒体から主として構成されるものであるが、「主として」とは、これらの必須成分により本発明の作用効果が発揮されることとなるように顔料分散組成物がこれらの必須成分を含有することを意味し、例えば、顔料分散組成物100質量%中、必須成分である有機顔料、顔料分散剤及び分散媒体の合計質量が50質量%以上であることが好ましい。

#### 【0052】

このようにして得られた顔料分散組成物は、必要に応じて各種バインダー樹脂、溶剤、界面活性剤、その他の各種添加剤を含有させて、インキや塗料の分野で好適に利用されるが、その用途の一例として、カラーフィルター用レジスト組成物について説明する。このような、本発明の顔料分散組成物を含有するカラーフィルター用レジスト組成物もまた本発明の1つである。

カラーフィルター用レジスト組成物は、活性エネルギー線硬化性を有し、アルカリ現像が可能な、遮光性の皮膜を形成するレジスト組成物である。そして、本発明の顔料分散組成物に加えて、皮膜形成樹脂、活性エネルギー線硬化性不飽和結合を分子内に有するモノマー、光開始剤、溶剤から主として構成され、必要に応じて重合禁止剤等の各種添加剤を含有させて得られるものである。

#### 【0053】

ここで、本発明のカラーフィルター用レジスト組成物で利用できる皮膜形成樹脂としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、シトコラン酸、無水シトコラン酸、シトコラン酸モノアルキルエステル等のカルボキシル基含有モノマーと、メチルメタクリレ

ート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メチルアタリレート、エチルアタリレート、プロピルアタリレート、ブチルアタリレート、ステアシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルと、スチレン、スチレン誘導体、その他の重合性モノマーとの共重合体等の公知の樹脂が例示でき、これらは単独で又は併用して使用できる。

#### 【0054】

また、活性エネルギー線硬化性不飽和結合を分子内に有するモノマーとしては、該不飽和結合を1個有する、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；ベンジル（メタ）アクリレート等のアラルキル（メタ）アタリレート；エトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類；ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリアルキレングリコールアルキルエーテルの（メタ）アクリル酸エステル類；ヘキサエチレングリコールフェニルエーテル等のポリアルキレングリコールアリールエーテルの（メタ）アクリル酸エステル類；イソボニル（メタ）アクリレート；グリセロール（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類等が例示できる。

#### 【0055】

また、上記不飽和結合を分子内に2個以上有する、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブ

ロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のポリオールポリ（メタ）アクリレート類が挙げられる。これらのモノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0056】

また、使用できる光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N-テトラエチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンジル-2，2-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2，3-ジクロロアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1，4-ナフトキノン、1，2-ベンゾアントラキノン、1，4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、トリアジン系光重合開始剤等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。

また、使用できる溶剤としては、上記分散媒体と同様のものを使用できる。

#### 【0057】

さらに、本発明のカラーフィルター用レジスト組成物には、必要に応じて、暗反応を制御するためにヒドロキノン、ピロガノール、*t*-ブチルカテコール等の熱重合禁止剤；顔料誘導体；顔料分散助剤；基板との密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤等の各種添加剤を適宜使用することができる。

#### 【0058】

以上の材料から、カラーフィルター用レジスト組成物を製造するためには、上記

の方法により製造された顔料分散組成物に、上記活性エネルギー線硬化性不飽和二重結合を分子内に有するモノマー、光開始剤、樹脂、必要に応じ溶剤、その他添加剤を加え、高速攪拌装置や高圧乳化装置を用いて混合する方法が利用できる。

本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、有機顔料の含有量が高濃度になっても良好な分散安定性と流動性を有し、それにより形成される皮膜は、高透過率でコントラストに優れるものである。

#### 【0059】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお特に断りのない限り、本実施例において「部」は重量部を表す。

#### 【0060】

##### [顔料分散剤の調製]

##### 調製例 1

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量 315 のポリカルボジイミド化合物 57 部、メチルジエタノールアミン 16 部を仕込み、約 100℃ で 2 時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 97.7 部を仕込んだ後、末端にカルボキシル基を有する分子量 1000 のカプロラク톤の開環重合体 178.7 部を仕込み、約 90℃ で保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 97.7 部を仕込んで数平均分子量約 5600、アミン価 29.6 の顔料分散剤 1 を得た。

#### 【0061】

##### 調製例 2

調製例 1 と同様にして、数平均分子量約 11100、アミン価 20.2 の顔料分散剤 2 を得た。

#### 【0062】

## 調製例 3

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量 315 のポリカルボジイミド化合物 52.5 部、メチルジエタノールアミン 14.7 部を仕込み、約 100℃ で 2 時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 99.5 部を仕込んだ後、末端にカルボキシル基を有する分子量 1000 のカプロラク톤の開環重合体 171.7 部を仕込み、約 90℃ で保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた。その後、さらに無水コハク酸 12.4 部を仕込み、約 90℃ で保持して、イソシアネート基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 99.5 部を仕込んで数平均分子量約 4100、アミン価 27.6、酸価 27.6 の顔料分散剤 3 を得た。

## 【0063】

## 調製例 4

分子量 1000 のポリカプロラク톤の開環重合体、分子量 2000 のポリカプロラク톤の開環重合体に変更した以外は調製例 1 と同様にして、数平均分子量約 6500、アミン価 17.3 の顔料分散剤 4 を得た。

## 【0064】

## 調製例 5

分子量 1000 のポリカプロラク톤の開環重合体、分子量 3000 のポリカプロラク톤の開環重合体に変更した以外は調製例 1 と同様にして、数平均分子量約 9100、アミン価 12.3 の顔料分散剤 5 を得た。

## 【0065】

## 調製例 6

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量 315 のポリカルボジイミド化合物 55 部、エチレングリコール 8.1 部を仕込み、約 100℃ で 2 時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 94.5 部を仕込んだ後、末端にカルボキシル基を有する分

子量1000のカプロラク톤の開環重合物179.8部を仕込み、約90℃で保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート94.5部を仕込んで数平均分子量約3700、アミン価0の顔料分散剤6を得た。

#### 【0066】

##### 調整例7

還流冷却管、窒素ガス導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量315のポリカルボジイミド化合物55部、メチルジエタノールアミン15.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1318部を仕込んだ後、末端にカルボキシル基を有する分子量15000のカプロラク톤の開環重合物2619部を仕込み、約90℃で保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1318部を仕込んで数平均分子量約41100、アミン価2.7の顔料分散剤7を得た。

#### 【0067】

##### [実施例1～5、比較例1、2の調製]

表1の組成の材料を、ビーズミルで一昼夜混練し、実施例1～5、比較例1、2の顔料分散組成物を調製した。

#### 【0068】

##### [カラーフィルター用レジスト組成物1～7の調製]

高速攪拌機を用いて、実施例1～5、比較例1、2の顔料分散組成物と他の材料とを表2の組成になるように均一に混合した後、孔径3 $\mu$ mのフィルターで濾過し、カラーフィルター用レジスト組成物1～7を得た。

#### 【0069】

##### [評価試験]

##### 1. 分散安定性

実施例1～5、比較例1、2の処理カーボンブラックの分散体及びカラーフィルター用レジスト組成物1～7をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して室温で7日保

存した後の状態を下記評価基準に従って評価した。

#### 評価基準

A：増粘、沈降物が共に認められない。

B：軽く振盪すると元に戻る程度の増粘と沈降物が認められる。

C：強く振盪しても元に戻らない程度の増粘と沈降物が認められる。

#### 【0070】

#### 2. レジストパターンの現像性

上記分散安定性でA又はBの評価の得られた、カラーフィルター用レジストインキ組成物1～5、7をスピコーターにて膜厚1  $\mu\text{m}$ になるようにガラス基板上に塗布し、100℃で3分間プレバークした。得られた塗膜を、0.15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を使用して現像し、未硬化部分のレジスト組成物が完全に除去できる間での時間から現像性を評価した。

A：30秒以内に完全に除去できる。

B：30秒を超えて60秒以内に完全に除去できる。

C：60秒を超えても完全に除去できない。

これらの結果を表1及び表2に示した。

#### 【0071】

【表1】

顔料分散組成物の調製			実施例					比較例	
			1	2	3	4	5	1	2
顔料分散組成物の組成 (評価)	P. B15:4		20	20	20	20	20	20	20
	顔料分散剤	1	12	-	-	-	-	-	-
		2	-	12	-	-	-	-	-
		3	-	-	12	-	-	-	-
		4	-	-	-	12	-	-	-
		5	-	-	-	-	12	-	-
		6	-	-	-	-	-	12	-
		7	-	-	-	-	-	-	12
	溶剤	PGMMEA	68	68	68	68	68	68	68
	分散安定性		A	A	A	A	A	C	B

#### 【0072】

表1中、PGMMEAとは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。



【0073】

【表2】

カラーフィルター用レジストインキ組成物の調製

			カラーフィルター用レジストインキ組成物						
			1	2	3	4	5	6	7
インキ組成物の組成(部) カラーフィルター用レジスト	顔料分散組成物	実施例 1	35	-	-	-	-	-	-
		実施例 2	-	35	-	-	-	-	-
		実施例 3	-	-	35	-	-	-	-
		実施例 4	-	-	-	35	-	-	-
		実施例 5	-	-	-	-	35	-	-
		比較例 1	-	-	-	-	-	35	-
		比較例 2	-	-	-	-	-	-	35
	BMA/MMA共重合体		6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
	DPEHA		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	イルガキュア907		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	PGMMEA		54.1	54.1	54.1	54.1	54.1	54.1	54.1
(評価)		分散安定性	A	A	A	A	A	C	B
		現像性	A	A	A	A	A	-	C

【0074】

表2中、BMA/MMA共重合体とは、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体である。DPEHAとは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートである。イルガキュア907（商品名）とは、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンである。その他については、表1と同様である。

【0075】

【発明の効果】

本発明の顔料分散組成物は、有機顔料が高濃度であっても顔料分散性、分散安定性が良好なものである。また、本発明のカラーフィルター用レジスト組成物は、有機顔料の含有量が高濃度になっても良好な分散安定性と流動性を有し、高透過率でコントラストに優れる皮膜を形成することができるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機顔料を分散媒体中に分散したときに、高濃度であっても顔料分散性、分散安定性が良好な顔料分散組成物、さらにカラーフィルター用レジスト組成物にしたときに高透過率でコントラスト等に優れたカラーフィルター用レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 有機顔料、顔料分散剤及び分散媒体から主として構成される顔料分散組成物であって、該顔料分散剤は、ポリエステル側鎖をカルボジイミド基との反応により分子内に導入したポリエステル側鎖含有化合物であり、かつアミン価が 3 ～ 6 0 である顔料分散組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-185172
受付番号	50200929512
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-185172

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105947]

1. 変更年月日

2001年 8月 8日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号

氏 名

サカタインクス株式会社